

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-215506

(43)Date of publication of application : 22.09.1987

(51)Int.Cl.

A01N 59/16
A01N 25/04
A01N 25/08
D06M 11/00

(21)Application number : 61-057376

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1986

(72)Inventor : FUKUOKA SHIGENORI

(54) GERMICIDAL AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled dispersion, containing specific zeolite based solid particles, a water-insoluble organic high polymer and emulsifying agent and capable of attaining stable and homogeneous dispersion of the germicidal zeolite and surely achieving the impartment of germicidal effect to fibers, films, molded articles, etc.

CONSTITUTION: A germicidal aqueous dispersion containing zeolite based solid particles, e.g. silver-zeolite Y having 0.6 μ m average particle size, etc., holding metal ions having germicidal action, a water-insoluble organic high polymer, e.g. block copolymer consisting of polyethylene terephthalate segments and polytetramethylene ether glycol segments, etc., as a holding carrier for the above-mentioned zeolite based solid particles and an emulsifying agent, e.g. polyoxyethylene lauryl ether, etc., capable of holding a stable and homogeneous dispersion state of the above-mentioned organic high polymer in water for a long period. The blending ratios of the above-mentioned ingredients are 1W20pts.wt. zeolite based solid particles based on 100pts.wt. organic high polymer and 5W100pts.wt. emulsifying agent based on 100pts.wt. above-mentioned blend.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-215506

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月22日

A 01 N 59/16

1 0 2

7144-4H

25/04

D 06 M 11/00

25/08

Z-8521-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 殺菌性水分散液

⑰ 特 願 昭61-57376

⑱ 出 願 昭61(1986)3月15日

⑲ 発 明 者 福 岡 重 紀 大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉑ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

殺菌性水分散液

2. 特許請求の範囲

殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子と、水不溶性の有機高分子体と、乳化剤とを含有する水分散液であることを特徴とする殺菌性水分散液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、繊維、フィルム、成形品等に殺菌性を付与する目的で用いられる殺菌性水分散液に関するものである。

〔従来の技術〕

殺菌作用を有する繊維、フィルム、成形品等を得るに当たっては、原料ポリマーに殺菌性金属イオン、例えば銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等を添加するという方法がまず第1番に挙げられる。また最近では、殺菌性金属イオン等を含むゼオライト(以下殺菌性ゼオライトという場合もあ

る)を原料ポリマーに加えるという方法も開発されている(特開昭59-133235号公報)。しかしこれらの方法を用いると、原料ポリマーの物性が変化し、該原料ポリマーの物性をそのまま繊維等に反映させることができない。

そこで繊維等の表面に殺菌性金属イオン等を付着させるという観点から検討が進められた。ところが繊維等に殺菌性金属イオン等を単に付着させただけでは、該殺菌性金属イオンが徐々に脱落するので、作用の持続性を改善する目的で、まず殺菌性ゼオライトをポリマー中に均一分散させておき、これを有機溶剤に分散させたものを繊維等に塗布するという技術が考えられた。しかし上記有機溶剤への分散過程で殺菌性ゼオライトがポリマーから分離し、その結果均一塗布状態を得ることができず、所期の目的を達成するには至っていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はこうした事情を要慮してなされたものであって、殺菌性ゼオライトの安定的且つ均一な

分散を達成すると共に繊維等に対する殺菌効果の付与を確実に果たし得る様な殺菌性水分散液を提供しようとするものである。

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明に係る殺菌性水分散液とは、殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子と、水不溶性の有機高分子体と、乳化剤とを含む水分散液であるところに要旨が存在するものである。

〔作用〕

本発明は、(1) 殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子、(2) 水不溶性の有機高分子、(3) 乳化剤を用い、これらを水分散液としたところに特徴を有するものである。

上記ゼオライト系固体粒子は、これに保持されている殺菌性金属イオンを通して繊維やフィルム等（以下殺菌作用被付与体という場合もある）に対し確実な殺菌作用を与える為に用いられるものである。一方上記有機高分子は、上記ゼオライト系固体粒子（即ち殺菌性金属イオン）の保持相体

ていく。

上記(1)のゼオライト系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる天然又は合成ゼオライトのイオン交換可能部分に、殺菌作用を有する金属イオン（銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等）の1種又は2種以上を保持しているものをいう。尚本発明で使用するゼオライト素材としては、上述の如く天然又は合成品のいずれのゼオライトであっても良いが、例えば天然のゼオライトの典型的なものとしては、アナルシン（Analcime： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.8$ ）、チャバサイト（Chabazite： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ ）、エリオナイト（Erionite： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$ ）、フジャサイト（Fujasite： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ ）、モルデナイト（Mordenite： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$ ）、フィリップサイト（Phillipsite： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$ ）等が挙げられる。一方合成ゼオライトの典型的なものとしては、A-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ ）、X-型ゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ ）、Y-型ゼオ

として用いられるものであって、例えば攪拌操作等によって上記ゼオライト粒子の均一分散を保証するものである。また水に不溶であるから、水分散液としたときの各エマルジョン粒子の安定化を達成することができる。更に上記乳化剤は上記有機高分子の水中における安定的且つ均一な分散状態を長期間保持する為に用いられるものである。従って上記(1)～(3)の特徴が有効に発揮された結果、殺菌性ゼオライトの水中における分散は安定的且つ均一なものとなり、これを上記殺菌作用被付与体に付着させることによって殺菌作用発現を確実ならしめることができる。尚上記①～③の配合割合については、格別の制限を受けるものではないが、有機高分子100重量部に対しゼオライト系固体粒子1～20重量部、好ましくは3～10重量部、該混合物100重量部に対し乳化剤を5～100重量部、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～30重量部という配合割合で用いられる。

次に上記(1)～(3)の夫々について順次説明し

ライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$ ）、モルデナイト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$ ）等が挙げられる。また上記ゼオライトは粉末又は粒子状のものが、推奨される。この場合の粒径としてはブレンドの均一性並びに水分散の均一性の点から2 μm 以下が好ましく更に0.5 μm 以下であることがより好ましい。

上記(2)の有機高分子については、上記ゼオライト系固体粒子の均一且つ安定な分散状態を確保する為水に不溶のものであることが必要であり、この条件を満たす限り特に制限を受けるものではないが、ゼオライト系固体粒子をより一層安定に保持する為、及び殺菌作用被付与体の風合いを維持する為には、ハードセグメントとソフトセグメントを適度に配置してなるゴム弾性共重合体（分子量：3,000～100,000、好ましくは5,000～70,000）が推奨される。その代表的なものとしては、(a) ハードセグメントとして芳香族ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート(b) ソフトセグメントとして、ポリエーテル例えばポリテ

トラメチレンオキシド又は脂肪族ポリエステル例えばポリエチレンアジペートからなるゴム弾性共重合体(分子量:10,000以上)を挙げることができる。

更には上記共重合体を得る為のモノマーとしては、アルキレンオキシド繰返し単位の炭素数が3~8のアルキレンエーテルグリコールや、炭素数4~8のラク톤を代表例として挙げることができる。尚ハードセグメント及びソフトセグメントの割合について特に限定を要しない。

上記(3)の乳化剤(又は界面活性剤)としては、前記有機高分子体を有効に乳化するものであるが、格別の制限を受けるものではないが、有機高分子体としてポリエステル樹脂を用いた場合においては、高級アルコールのポリエチレングリコールエーテル付加物型界面活性剤又は高級脂肪酸のポリエチレンエーテルグリコール付加物型界面活性剤を用いることが推奨される。上記高級アルコールとしては、オクタデシルアルコール、セチルアルコール、デカノール、オレイルアルコール、

ラウリルアルコール、オクタデカンジオール等を例示することができ、エチレンオキシドの付加モル数としては、6~100が好ましく、中でも10~60がより好ましい。またエチレンオキシドの一部をプロピレンオキシドで置き換えたものであっても良い。この様な界面活性剤は、各エマルジョン粒子の分散状態を良好に保つ為そのHLB値が15以上のものを用いることが推奨される。一方高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等炭素数8~24の飽和又は不飽和脂肪酸を挙げることができる。エチレンオキシドの付加モル数は6~100モルが好ましく、特に10~60がより好ましい。またエチレンオキシドの一部をプロピレンオキシドで置き換えたものであっても良い。この様な界面活性剤は、各エマルジョン粒子の分散状態を良好に保つ為そのHLB値が10~20のものを用いることが推奨される。

尚エマルジョン粒子の分散状態をより一層安定なものとする為に、水分散液中にアルカノールア

ミンを共存させることが推奨される。アルカノールアミン $[(HOC_nH_{2n})_mNH_2]$ 、但し $m=1,2,3$ としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を例示することができ、その濃度としては0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~5重量%の範囲で用いられる。

ところで本発明の殺菌性水分散液は製造方法を特定するものではないが、一例として下記の如き方法を挙げることができる。

ゼオライト系固体粒子をポリエステル樹脂に所定量配合し、不活性ガス例えば窒素ガス中で加熱・熔融しつつ攪拌することによって混合し、次いで界面活性剤を所定量加えて不活性ガス中で加熱・熔融・攪拌することによって上記界面活性剤を均一分散する。得られた熔融ポリエステル樹脂をアルカノールアミン水溶液中に少しずつ添加しながら攪拌し、乳白色の水分散液を得る。

以下実施例及び比較例を挙げることによって本発明を具体的に説明していくが、本発明は該実施

例に限定される性質のものではなく前・後の趣旨に基づき必要に応じて変更することができる。

[実施例]

実施例1

ポリエチレンテレフタレートセグメント30重量部(以下単に部という)及びポリテトラメチレンエーテルグリコールセグメント70部からなるブロック共重合体(分子量約55,000)100部に、平均粒子径0.8 μ mの銀-Y型ゼオライトを5部混合し、窒素気流下で250℃にて熔融混合した後、直径約3mmのノズルから押出し水冷成形後長さ約5mmのペレット(固形ゼオライト含有ポリエステルAレジン)にした。Aレジン10部にポリオキシエチレンラウリルエーテル(HLB値:20)2.5部を添加し、窒素気流下で再び250℃にて熔融せしめ、これをあらかじめ用意した90℃のモノエタノールアミン1%水溶液の90部に攪拌しながら注入すると白色の乳化分散液が調製できる。この乳化分散液は常温(20~30℃)で放置しても安定で分散状態はこわれな

い。これを固体ゼオライト含有ポリエステル水分散液(A液)とする。

ポリエチレンテレフタレート繊維からなるジャージにA液の10%水希釈液をウェットビックアップ80%で含浸後、100℃で乾燥してから180℃で30秒セットを行なった。こうして得たジャージについて殺菌効果の目安としての減菌率を測定したところ80%であった。一方、未処理ジャージでは0%であった。

実施例2

ポリエチレンテレフタレート・イソフタレートセグメント(共重合割合80部:20部)30部及びポリテトラメチレンエーテルグリコールセグメント70部からなるブロック共重合体(分子量約6万)100部に、下記第1表に示す固形ゼオライトを、所定部添加し窒素気流下280℃で熔融混合させることによって実施例1と同様のチップを得た。

(以下余白)

こうして得た固形ゼオライト含有ポリエステル12部にポリオキシエチレンオレイルエーテル(HLB約22)2.5部を混合し、窒素気流下280℃で熔融・混合させる。一方ジエタノールアミン0.5%水溶液90部を80℃に加熱し、プロペラ攪拌機で攪拌しながら静かに上記熔融物を加えると安定性のある乳白色のエマルジョンが得られた。このエマルジョンを用いてポリエステル布団綿(東洋紡社エスアップ:8d-64mm)に下記第2表に示す量を付与した後乾燥、熱処理(180℃×60秒)を行なった。

(以下余白)

第 1 表

レジンへの 添加量(部)	10	8	12	10	10
平均粒子径 (μm)	0.8	1.5	1.1	1.6	1.1
名 称	銀-Y型ゼオライト	銅-Y型ゼオライト	亜鉛-A型ゼオライト	銀-X型ゼオライト	銅-A型ゼオライト
No.	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅

(以下余白)

第 2 表

綿-No.	ゼオライト 含有レジン	綿への付与量 (%owf)	減菌率
E-1	Z ₁	0.5	70
2	〃	1.0	85
3	〃	3.0	100
4	Z ₂	1.0	80
5	Z ₃	1.0	90
6	Z ₄	1.0	80
7	Z ₅	1.0	80
8	Z ₂	2.0	100
9	Z ₃	3.0	100
10	Z ₅	2.0	90

・固形ポリエステル樹脂付与量(重量%)

こうして得たポリエステル布団綿の殺菌性を滅菌率でしらべ同表に併記した。

尚未処理ポリエステル布団綿の滅菌率は0%以下であった。又上記表中の布団綿は製綿工程におけるカード通過性が良好で、嵩特性も未処理綿と同様良好であった。

比較例 1

ポリエステルレジンの2塩基酸中30%を5-スルホイソフタル酸が占めるポリエチレンテレフタレート・イソフタレート・5-スルホイソフタレート30部及びポリエチレングリコールエーテル(分子量は2万)70部からなるブロック共重合体(分子量約4万)に固形ゼオライト(前記第1表中のZ₁)を添加し水分散を試みたが、ポリエステル樹脂が水に溶解し固形ゼオライトが分離した。

比較例 2

ポリエチレンテレフタレート・5-スルホイソフタレート(共重合割合90:10)及びエチレングリコール・ジエチレングリコール(50:

50)からなるブロック共重合体(分子量約3万)100部に固形ゼオライト(前記第1表中のZ₁)10部を添加し、実施例1と同様の方法で乳化分散し、実施例2の布団綿に1%owf付与したが、風合が粗硬になり布団綿として実用に適さなかった。

〔発明の効果〕

本発明は上述の如く構成されているので、殺菌性ゼオライトの安定的且つ均一な分散を達成すると共に、殺菌性被付与体に対する殺菌性付与の確実化を得ることができた。

出願人 東 洋 紡 績 株 式 会 社

代理人 弁 理 士 植 木 久

